

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-90927

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 2 9 B 9/06		B 2 9 B 9/06
C 0 8 J 3/12	CEX	C 0 8 J 3/12 CEXA
C 0 8 K 5/10		C 0 8 K 5/10
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08
31/04		31/04 A
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-272058

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月17日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
 梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 国枝 誠

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合
 成化学工業株式会社水島事業所水島工場内

(54) 【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法

(57) 【要約】

【課題】 連続的に、サイズ精度が優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを製造する方法を提供する。

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出し、次いで該ストランドを切断してペレットを製造する方法において、凝固液中にカルボン酸エステルを1~50000ppm含有させる。

(2)

特開平11-90927

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出し、次いで該ストランドを切断してペレットを製造する方法において、凝固液中にカルボン酸エステルを1~50000ppm含有させることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

【請求項2】 凝固液中にカルボン酸エステルを10~10000ppm含有させることを特徴とする請求項1記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

【請求項3】 溶液がメタノール又はメタノール/水溶液であることを特徴とする請求項1あるいは2記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

【請求項4】 凝固液が水又は水/メタノール溶液であることを特徴とする請求項1~3いずれか記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

【請求項5】 カルボン酸エステルとして酢酸メチルを用いることを特徴とする請求項1~4いずれか記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、連続的にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットが製造でき、しかも該ケン化物ペレットのサイズ精度が優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は酸素遮断性、機械的強度等の諸性質に優れていることから、フィルム、シート、容器、繊維等の各種用途に多用されている。その中でも熔融成形によってシートやフィルム等を製造するに際しては、その取扱い面や成形加工面から該共重合体ケン化物はペレット状であることが好ましい。該ペレットの製造法として、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物溶液を水又は水/メタノール溶液中にストランド状に押し出し、次いで該ストランドを切断してペレットを製造する方法が特公昭47-38634号公報に開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、該開示技術では、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物をノズルを通して凝固浴中に連続的に押し出すと、ストランドの硬化時間が遅く、ストランドの切れが起こる場合があり、又該ストランドより得られたペレットのサイズ精度が未だ満足のいくものではなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者は上記の

問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出し、次いで該ストランドを切断してペレットを製造する方法において、凝固液中にカルボン酸エステルを1~50000ppm含有させると、目的とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットが連続的に得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の原料となるエチレン-酢酸ビニル共重合体はエチレン含量としては、特に制限はないが、15~60モル%であることが好ましく、更には20~55モル%である。

【0006】エチレン含量が15モル%未満では、凝固液中でストランド状に析出させる場合析出が不完全で、ストランドの一部が溶出してしまい操作上好ましくなく、またエチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液を均一溶液状態に保つためには加圧したり、高温に加熱することが必要であるので好ましくない。

【0007】一方60モル%を超えるとエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の均一溶液の調製が困難で目的とするストランドができず好ましくない。

【0008】又かかるエチレン-酢酸ビニル共重合体はエチレン、酢酸ビニル以外に、これらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合成分として含有しても差支えない。該単量体としては、例えばプロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリルアミド等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシエチレン(1-(メタ)アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル)エステル、ポリオ

(3)

特開平11-90927

キシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等が挙げられる。

【0009】本発明に用いるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は上記の如きエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるものであるが、かかるケン化反応は通常、アルカリ触媒の共存下を実施され、該アルカリ触媒としては、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体のアルカリ触媒によるケン化反応に使用される従来公知の触媒をそのまま使用できる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラート、トートキシカリウムなどのアルカリ金属アルコラート、1,8-ジアザビシクロ[5.4.1]ウンデセン-7(DBU)で代表される強塩基性アミン、更には炭酸アルカリ金属塩、炭酸水素アルカリ金属塩などが挙げられるが、取り扱いの容易さ、触媒コスト等から水酸化ナトリウムの使用が好ましい。

【0010】触媒の使用量は必要ケン化度、反応温度等により異なるが、エチレン-酢酸ビニル共重合体中の残存酢酸ビニル基に対して0.05当量以下が用いられ、好ましくは0.03当量以下である。又アルカリ触媒の替わりに、塩酸、硫酸等の酸触媒を用いることも可能である。

【0011】ケン化に当たっては、上記エチレン-酢酸ビニル共重合体を、アルコール又はアルコール含有媒体中に通常20~60重量%程度の濃度になるように溶解し、アルカリ触媒を添加して40~140℃の温度で反応せしめる。該アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールが用いられるが、好ましくはメタノールが用いられる。

【0012】ケン化反応が進行するにつれてエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が生成するが、本発明では以下のストランド化工程のために該ケン化物がアルコール媒体中で析出しない様に配慮すれば該ケン化物の最終濃度に特に制限はない。しかし、通常は該ケン化物の濃度が10~50重量%、好ましくは15~45重量%となるように調整される。

【0013】かかるケン化によりエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の酢酸ビニル成分のケン化度は70~100モル%、好ましくは80~100モル%にするのが有利である。ケン化度が70モル%未満の場合、該エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を用いて溶融成形する場合の熱安定性が悪くなる。

【0014】次に上記で得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物アルコール溶液にそのままでもよいが、好ましくは、直接水を加えるか、該ケン化物溶液を適宜濃縮あるいは希釈してから水を加えてストランド製

造用の溶液が調整され、またこの時のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物溶液中の該ケン化物の濃度は15~55重量%とすることが好ましく、更に好ましくは20~50重量%である。15重量%に満たない場合、凝固液中での凝固が困難となり、逆に55重量%を越えるとベレットの空隙率が低下し、成形時の熱安定性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【0015】また、この時点で、飽和脂肪族アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪酸アミド(例えばオレフィン酸アミド等)、ビス脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、脂肪酸金属塩(例えばステアリン酸カルシウム等)等の滑剤、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500~10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等)、無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤(例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサソール等の脂肪族多価アルコールなど)等を配合しても良い。

【0016】又該ケン化物溶液中の媒体におけるアルコールと水の重量混合比は9/1~3/7、好ましくは8/2~4/6となるように調整するのが望ましい。アルコールと水の比が9/1を越えると該ケン化物溶液がやや不安定となり、ストランドの空隙率が低下し、一方3/7未満では該ケン化物溶液が不安定となり、ケン化物溶液中に沈殿物の発生を招くことがある。

【0017】凝固液としては水又は水/アルコール(混合)溶液、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジプロピルエーテル等のエーテル類等の溶剤が用いられるが、水又は水/アルコール(混合)溶液が好ましく、水/アルコール(混合)溶液の場合、その重量混合比は9/1~5/5となるように調整するのが望ましい。また該アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールが用いられるが、好ましくはメタノールが用いられる。

【0018】本発明では該凝固液中に、カルボン酸エステルを1~50000ppm含有させることを最大の特徴とするもので、好ましくは10~10000ppm含有させた凝固浴中に押出す。カルボン酸エステルが1ppm未満や50000ppmを越えると、ストランドの硬化時間が長くなったり、ストランドの切れが起こる等の不都合が発生する。

【0019】かかるカルボン酸エステルとしては特に制限されないが、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が用いられるが、好ましくは酢酸メチルが用いられる。

【0020】次に、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物溶液は任意の形状を有するノズルにより凝固液中に

(4)

特開平11-90927

ストランド状に押し出される。

【0021】上記のノズルの形状としては、円筒形状が好ましい。ノズルの長さは1~100cm、好ましくは3~30cmであり、内径は0.1~10cm、好ましくは0.2~5.0cmである。長さとの比(長さ/内径)が8~40の円筒形状であることが好ましい。ノズルの断面形状は通常円形であるが、場合によっては楕円形、角形、菱形、星形等でも可能である。

【0022】又、ノズル口は必ずしも一個である必要はなく、数個~数百個の間の任意のもので押し出し可能である。

【0023】凝固液とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物との接触時間としては、10秒~1時間が好ましい。又、接触させる温度は-10~40℃、好ましくは0~20℃である。凝固液は該ケン化物の非溶剤であるので、該ケン化物が凝固液に溶解して樹脂損失を招く心配は殆どないが、なるべく低温での操作が安全である。

【0024】ストランド状に押し出されたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、凝固が充分進んでから切断され、ペレット化されて必要に応じて水洗される。該水洗は、ペレットを温度10~60℃の水槽中に浸漬するが、両者を向流接触させる等任意の方法でも実施される。水洗により、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物中のオリゴマー等の不純物が除去され、特にケン化触媒として水酸化ナトリウムを使用した時には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物中の酢酸ナトリウム含量は0.5重量%以下まで除去される。

【0025】水洗したペレットは酸処理を行なうことが好ましく、酸としては、例えば乙酸、酢酸、アジピン酸、リン酸、ホウ酸あるいはこれらの酸のアルカリ金属塩又はアルカル土類金属塩等が挙げられ、より好ましくは酢酸が用いられる。かかる酸処理とは、例えば3重量%以下の酢酸水溶液(pHが3~8程度)中にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを浸漬させるのである。

【0026】最終製品としてのペレットの形状は特に制限されないが、成形時の作業性や取扱い面から、径が2~5mmで、長さが2~5mmの円筒形状のものや、径が2~5mm程度の球状のものが実用的である。

【0027】かくして本発明のペレットが製造できるのであるが、該ペレットは溶融成形されて所望する成形物に成形されるのであるが、溶融成形に際しての温度条件としては160~260℃程度とするのが望ましい。成形に際しては必要に応じてガラス繊維、炭素繊維などの補強材、フィラー、着色剤、ハイドロタルサイトなどの安定剤、発泡剤、乾燥剤などの公知の添加剤を適量配合するともある。又、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物には改質用の熱可塑性樹脂を適量配合することもある。

【0028】溶融成形法としては射出成形法、圧縮成形

法、押出成形法など任意の成形法が採用できる。このうち押出成形法としてはT-ダイ法、中空成形法、パイプ押出法、線条押出法、異形ダイ押出法、インフレーション法などが挙げられるが、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物単独の成形物(フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物など)のみならず、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層と他の熱可塑性樹脂層との共押出成形も可能である。

【0029】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0030】実施例1

エチレン含量35mol%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を50%含むメタノール溶液100部に、該共重合体中の酢酸ビニル基に対して0.017当量の水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液150部を供給し、118~130℃、圧力4kg/cm²Gで、30分間ケン化反応を行った。得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(ケン化度99.8mol%)メタノール溶液の樹脂分濃度は30%であった。次に含水率62.5%のメタノール水溶液60部を、該エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物メタノール溶液に共沸下で供給し、100~110℃、圧力3kg/cm²Gで、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物メタノール/水溶液中の樹脂分濃度が40%になるまでメタノールを留出させ、完全透明なメタノール/水均一溶液を得た。

【0031】続いて得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のメタノール/水溶液を、酢酸メチルを50ppm含有する水/メタノール溶液(重量比95/5)よりなる5℃に維持された凝固液槽に、内径0.3cm、長さ6.0cmの円筒形状のノズルより、10kg/時の速度でストランド状に押し出し、凝固液槽の端部に付設された引き取りローラーにより、凝固液中の滞留時間が3分となる様に生成ストランドを凝固液から引き出した。ここで該ノズル口は10個あり、ストランド数は10本で実施した。該ストランドをカッターで切断し、多孔性のペレットを得た。得られたペレットは形状が均一であり、変形物は全くなかった。該ペレットを温度30℃の水槽中で1時間水洗し、これを4回繰り返して、酢酸ナトリウムを除去後、更に温度30℃の酢酸水中で1時間洗浄を行った後、乾燥して、本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット(平均直径3.8mm、平均長さ4mmの円筒形状の白色ペレット)を得た。上記の製造過程で以下の項目を評価した。

【0032】(1)ストランドの評価

①硬化時間

凝固液中に浸漬されているストランドを経時を追って取り出し、硬度が30度になるまでの時間を測定し、以下のように評価した。なお硬度の測定はJISK 630

(5)

特開平11-90927

1に従って、スプリング式硬さ試験器（島津製作所）で行った。

○・・・40秒未満

△・・・40秒以上60秒未満

×・・・60秒以上

【0033】②ストランドの切れ

ストランド10本のうち、72時間運転中にストランドが切れる本数を測定した。

【0034】③ペレットのサイズ精度

100個のペレットの径及び長さをノギスで測定し、ペレットの径及び長さが 3.8 ± 0.2 mm及び $4 \text{ mm} \pm 0.2$ mmの範囲に入るペレットの割合を測定し、以下のように評価した。

◎・・・95%以上

○・・・90%以上95%未満

△・・・80%以上90%未満

×・・・80%未満

【0035】実施例2

実施例1において、凝固液組成を調整して、凝固液中の酢酸メチルの含有量を1000ppmとした以外は実施例1と同様に本発明のペレットを製造し、同様に評価した。

【0036】比較例1

実施例1において、凝固液中の酢酸メチルの含有量を0

ppmとした以外は、実施例1と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

【0037】比較例2

実施例1において、凝固液中の酢酸メチルの含有量を7000ppmとした以外は、実施例1と同様にペレットを製造し、同様に評価した。実施例1～2、比較例1～2の評価結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

	硬化時間	ストランド の切れ（本）	ペレットの サイズ精度
実施例1	○	0	◎
実施例2	○	0	◎
比較例1	×	1	○
比較例2	×	2	×

【0039】

【発明の効果】本発明では、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出し、次いで該ストランドを切断してペレットを製造する方法において、凝固液中にカルボン酸エステルを1～50000ppm含有させているため、連続的にしかもサイズ精度が優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットが製造できる。